

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003457147

WPI Acc No: 1982-08354E/198205

Organic electroluminescent cell with no current inhibition by binder -
using porphyrinic cpd. hole injecting zone between anode and luminescent
zone containing binder

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST)

Inventor: TANG C W

Number of Countries: 007 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 44686	A	19820127				198205 B
JP 57051781	A	19820326	JP 81110988	A	19810717	198218
US 4356429	A	19821026				198245
CA 1141498	A	19830215				198311
JP 89007635	B	19890209				198910

Priority Applications (No Type Date): US 80169705 A 19800717

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; GB 1339684; GB 1407098; GB 828216; GB 986029; US
3290535; US 3382394; US 3710167; US 3854070

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 44686	A	E	16		
----------	---	---	----	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB

Abstract (Basic): EP 44686 A

The cell (10) includes a layer of a porphyrinic compound, pref. a metal phthalocyanine, in the hole-injecting zone. The binder has a breakdown field strength of at least 10 power 5 volts per cm. The binder is a polymeric binder which acts as a solvent for the luminescent agent. Examples are; addition polymers such as polystyrene or poly(b-t-butylstyrene), poly vinyl carbazole, polyvinyltoluene, polymethyl methacrylate, polyacrylonitrile copolymers and polyvinyl acetate also condensation polymers such as polyesters, polycarbonates, polyimides and polysulphones.

The preferred luminescent agents include aromatic compounds. Pref. the luminescent zone has a max thickness of 1 micron and includes a second luminescent agent which shifts the wavelength of the emission from that of the first agent.

The cell is highly luminescent at voltages no more than twenty volts, current densities no more than one amp per cm² and at room temperature.

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; CELL; NO; CURRENT; INHIBIT; BIND;
COMPOUND; HOLE; INJECTION; ZONE; ANODE; LUMINESCENT; ZONE; CONTAIN; BIND

Derwent Class: E12; E13; L03; Q71; U14

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; F21K-002/00;

H01J-001/62; H01J-029/20; H01L-029/28; H01L-031/06; H05B-033/02

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-L03B; E06-D18; E10-J02B4; L03-D04B

Manual Codes (EPI/S-X): U14-J

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A382 A425 A427 A428 A429 A430 A546 A678 A960 C710 D000 D011 D012
D013 D019 D021 D022 D029 E350 E880 H600 H601 H602 H603 H609 H623
H643 M280 M320 M411 M412 M511 M520 M530 M540 M630 M781 M903 Q312
Q454

Ring Index Numbers: 05476; 05479; 07541; 07545; 51082; 51083; 51084; 51085

Derwent Registry Numbers: 1160-U; 1386-U

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—51781

⑪ Int. Cl.³
C 09 K 11/06
F 21 K 2/00
H 01 J 29/20
H 05 B 33/00

識別記号

庁内整理番号

6785—4H
6781—3K
7136—5C
7254—3K

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月26日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 有機エレクトロルミネセンスセルおよびその
製造方法

⑮ 特 願 昭56—110988

⑯ 出 願 昭56(1981)7月17日

優先権主張 ⑰ 1980年7月17日 ⑱ 米国(US)

⑲ 169705

⑳ 発 明 者 チン・ワン・タン

アメリカ合衆国ニューヨーク14

615 ロチエスター・ファルマウ
ス・ストリート138

㉑ 出 願 人 イーストマン・コダック・カン
パニー

アメリカ合衆国ニューヨーク・
ロチエスター・ステイト・スト
リート343

㉒ 代 理 人 弁理士 青木朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネセンスセルおよび
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 陽極(12)、陰極(22)および前記電
極間の発光帯域を有する有機エレクトロルミネ
センスセル(10)であって、少なくとも一種の有
機発光体および少なくとも約 10^5 ボルト/cmの絶
縁破壊電圧を有する結合剤を有しており、前記発
光帯域と前記陽極(12)の間に、ポルフィリン
系化合物の層を含む正孔注入帯域を配置したこと
を特徴とする、有機エレクトロルミネセンスセル。

2. 前記ポルフィリン系化合物がフタロシアニ
ンである、特許請求の範囲第1項に記載のセル。

3. 前記ポルフィリン系化合物が金属フタロシ
アニンである、特許請求の範囲第1項に記載のセ
ル。

4. 前記結合剤が発光体用の重合体溶媒である、
特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に

記載のセル。

5. 前記発光帯域が前記有機発光体と異なる第
二発光体を有し、前記第二発光体が第一有機発
光体から放射される光の波長を変化させることが
出来るものである、特許請求の範囲第1項～第4
項のいずれか1項に記載のセル。

6. 発光帯域および正孔注入帯域を構成する層
を、溶剤コーティング技術および(または)蒸着
技術により陽極に被覆し、次いで陰極を施すこ
とを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第5
項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネ
センスセルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、有機エレクトロルミネセンスセル、
その製造方法および用途に関する。有機エレクト
ロルミネセンスセルは、電気信号に応じて発光し
かつ発光物質として有機化合物を用いて構成され
た装置である。

有機エレクトロルミネセンスセルは、有機発
光体および対向極性を有する電極の積層物から構成

れており、電極の一方からは電子注入が行われ、もう一方の電極からは正孔注入が行われる。そのようなセルには、たとえば米国特許第3,530,325号明細書に記載されているように、発光体として単結晶物質、たとえば単結晶アントラセンが含まれている。しかしながら、単結晶には、a)製造費が高いおよびb)厚さを50ミクロン以下に容易にすることが出来ないという欠点がある。1ミクロンをはるかに越える厚さのセルでは、約 3.4×10^{-4} cd/cm² (1フィート-ランパート)の光出力を得るには100ボルト以上程度の励起電圧がしばしば必要なので薄膜装置を得ることが出来ることは重要である。

発光体、たとえばアントラセンの1ミクロン以下の皮膜を得ようとする試みではピンホールが生じた。これらのピンホールは電極間で短絡として作用し、発光が起らない(RCA-レビュー, 30, 332頁, 1969年)。ピンホールを有しない皮膜を形成しかつ所望厚さの発光帯域を形成するために、この系に、非導電性重合体結合剤を普通

(3)

る有機エレクトロルミネセンスセル(10)であって、少なくとも一種の有機発光体および少なくとも約 10^5 ボルト/cmの絶縁破壊電圧を有する結合剤を有し、前記発光帯域と前記陽極の間に、ポルフィリン系化合物の層を含む正孔注入帯域を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンスセルを提供することにより解決される。

また、本発明は、発光帯域および正孔注入帯域を構成する層を、溶剤コーティング技術および(または)蒸着技術により陽極に被覆し、次いで陰極を施すことを特徴とする、前記種類の有機エレクトロルミネセンスセルを製造する方法を提供する。さらに、本発明は、前記有機エレクトロルミネセンスセルを選定電圧源に連結し、発光させて使用することに関する。

本発明は、比較的低い電圧を必要とするエレクトロルミネセンスセルを提供するのに有利に使用される。この低電圧は発光帯域が非常に薄いということによる。薄い帯域は、一部には、結合剤が発光帯域の発光体と一体になるという理由により

(5)

は固体溶媒として添加することが試みられたが、結合剤は電極の正孔および電子注入を妨げる傾向がある。短絡を防止するために、結合剤は、重合体絶縁体であって少なくとも約 10^5 ボルト/cmの絶縁破壊電圧を有することが好ましい。しかしながら、そのような絶縁結合剤は金属電極から正孔および(または)電子注入を妨げる傾向があるのは必然である。この問題を回避する一つの方法は、他の点で望ましい以上のセル厚さを使用することである。厚さが大きくなると、一定の光出力を得るのにより大きな励起電圧が必要なので、効率が低下する。

本発明は、これらの問題を解決して高効率のエレクトロルミネセンスセルを提供しようとするものである。特に、本発明は、低電力条件、たとえば約20ボルト以下の電圧、約1アンペア/cm²以下の電流密度および室温で高度に発光するエレクトロルミネセンスセルを提供せんとするものである。この問題は、本発明によれば、陽極(12)、陰極(22)および前記電極間の発光帯域を有す

(4)

可能になる。発光帯域の厚さは、その帯域を通過する電流方向に測定して約1ミクロン以下であることが好ましい。

さらに、本発明は、非導電性結合剤を設けた任意の発光帯域に対してその厚さが1ミクロンよりかなり大きいものであっても使用することが出来る。

本発明は、結合剤の電流阻止効果が、結合剤を含有する発光帯域と陽極間に特定の正孔注入帯域を設けることにより除去されるという発見に基いている。その結果、電極のいずれも特に反応性である必要はない。特に、ポルフィリン系化合物は、陽極および陰極として通常の材料を用いた場合でさえ、結合剤の抵抗に打ち勝つのに十分な正孔注入を行うことが見い出された。

ルミネセンスは主として発光体により生じる。本願明細書において、発光体とは、電子-正孔対の再結合により生じる励起状態の減衰に基いて光を放射する任意の物質(luminescent agent)のことである。この物質は、少なくとも約0.1μの

(6)

全発光量子収量を有するのが好ましい。

本発明のセルの発光帯域において任意の有機発光体が有効である。発光体は、ピンホールの発生を防止するために結合剤の存在にたよる発光体であるのが有利である。有効な発光体の最も好ましい例として、芳香族化合物、たとえばアントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセンおよびペリレン；アタジエン、たとえば1,4-ジフェニルアタジエンおよびテトラフェニルアタジエン；クマリン；アクリジン；スチルベン、たとえばトランススチルベン；および8個未満の環を有する縮合環構造の他の任意の発光体が挙げられる。

ピンホールの発生を防止するために、発光体とともに、前述したような十分な絶縁破壊電圧および十分な皮膜形成能を有する限り、種々の結合剤が有効である。固体溶媒として作用する重合体結合剤が好ましいけれども、たとえば米国特許第3,621,321号明細書に記載されているように、他の結合剤が発光体と混合物にするのに有効であ

(7)

陰極も不透明であれば、発光帯域自身の端縁が透明であることが必要である。さらに他の実施態様では、半透明陰極が使用され、光はその陰極を通して見られる。

陽極の好ましい例として、酸化錫インジウム、酸化錫またはニッケルの半透明層を被覆したガラス、たとえば約10～50オーム/平方のシート抵抗および可視光線に対する光学透過率約80%を有する、PPGインダストリーズ社から商標「ネサ」およびネサトロンとして市販されているコーテッドガラスが挙げられる。

本発明の一つの面によれば、正孔注入帯域は発光帯域と陽極の間に配置され、正孔注入帯域はポルフィリン系化合物を含む。本願明細書において、ポルフィリン系化合物とは、ポルフィリン自身を含めて、基本的ポルフィリン構造から誘導されるまたはその構造を有する天然または合成の任意の化合物である。このような化合物の例は、前述の米国特許第3,935,031号明細書に開示されており、その詳細を参考として本願明細書に引用した。

(9)

る。

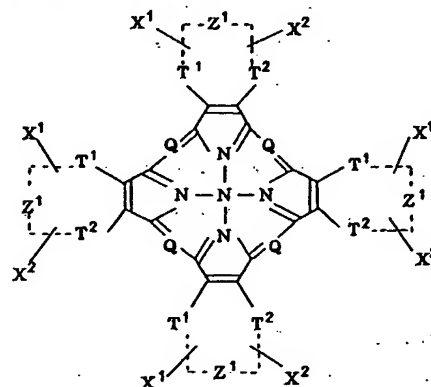
固体溶媒として作用する重合体結合剤の中で、下記のもの非常に有効であることが判明した：付加重合体、たとえば約 2×10^6 ボルト/cmの絶縁破壊電圧を有するポリスチレンまたはポリ(p-ヒ-アチルスチレン)、ポリ(ビニルカルバザール)、ポリ(ビニルトルエン)、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(アクリロニトリル)共重合体およびポリ(酢酸ビニル)；および縮合重合体、たとえばポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリスルホン。

セルにおいて、任意の形態の発光帯域が有効である。層形態が好ましく、セルの他の帯域および物質も積層体の層として形成される。

通常の如く、陽極は、透明絶縁層に、少なくとも部分的に透明な導電性物質、たとえば酸化錫、酸化インジウムおよび酸化錫インジウムの層を被覆したものであるのが好ましい。したがって、発光帯域より放射される光は、陽極を介して伝達される。別の場合、陽極は不透明である。ただし、

(8)

本発明で好ましいそのような化合物の種類は、下記構造を有する種類である：



〔式中、

Qは-N=または=CH-であり；

Mは金属であり；

T¹ および T² は両方共Sまたは両方共Cであるか、またはT¹ および T² の一方はNであり、としてもう一方はCであり；

X¹ および X² は同じかまたは異なっていて、各々水素またはハロゲン、たとえば塩素、フッ

(10)

および臭素であり；

は六員不飽和環を形成するのに必要な原子を
表わす]。

構造(I)の化合物を変性して、4個の窒素のうち
2個を水素化した非金属錯体とするのは任意であ
る。

有効なポルフィリンの非常に好ましい例は、無
金属フタロシアニンおよび構造(I)のMが任意の金
属、たとえばコバルト、マグネシウム、亜鉛、パ
ラジウム、ニッケル、および特に銅、鉛または白
金である金属フタロシアニンである。

有効な陰極として、低仕事関数の普通の金属、
たとえばインジウム、銀、錫、アルミニウム等か
ら形成した半透明または不透明電極が挙げられる。
重要なことは、陰極は、偶発酸化から保護しなけ
ればならない反応性の大きいアルカリ金属から選
ぶ必要のないことである。

図面には、本発明により製造されたエレクトロ
ルミネセンスセル10が示されている。セルは、
ガラス14に酸化錫インジウムの半透明皮膜16

(11)

とが出来る。

本発明のさらに他の実施態様においては、セル
の帯域が、絶縁基板上に単層の部分として並行し
て配列される。そのような実施態様では、2つの
電極は層の2つの対向端部を構成する。電圧負荷
が過度にならないようにするため、正孔注入帯域
から陰極へ向けて削った発光帯域の幅が前述した
ような幅、すなわち約1ミクロン以下であること
が好ましい。

前述した物質から構成されたそのようなセルは、
著しく優れた効率でルミネセンスを生じることが
判明した。すなわち、20ボルト以下の電圧およ
び1アンペア/cm²以下の室温電流密度の電源26
で、セル10で少なくとも 1.7×10^{-4} cd/cm²
(0.5フィート・ランバート)の輝度(luminosity)
を生じる。

前述したセルの製造には、任意の適当なコーテ
ィング技術が有効である。たとえば、一つの好ま
しいコーティング技術は、異なる溶剤から層を互
いに重ね合せて塗被することからなり、この場合、

(13)

を被覆した層として形成された陽極12を有し、
半透明皮膜16上にはポルフィリン系化合物の層
18が沈着せしめられる。発光体と結合剤の層20
が、層18上に沈着せしめられ、層20上に陰極
22が沈着せしめられる。リード線24が電源
(V_s)26に通常の方法により連結される。電源
26はD.C.またはA.C.源であり、ステップ信号
またはパルス信号を送信する通常の回路機構を備
えているのが好ましい。たとえば、本発明のセル
は、パルス信号に対して約1~10マイクロセコ
ンドの高速時間応答を示す。

別の態様として、本発明のセルは、放射される
光を他の波長に変えるために、発光帯域において、
陰極と結合剤および第一発光体を含有する層との
間に、第二発光体を好ましくは第二層(図示せず)
として有することが出来る。そのような第二発光
体は有機質のものでかつ結合剤と混合されている
発光体と異なるものであるのが好ましい。

別法として、二種類の発光体共結合剤に可溶性
であれば、それらを二つ共一つの層に混合すると

(12)

一つの層の溶剤は他の層に対して不良溶剤である。
本発明で好ましい方法は、分解性または揮発性物
質を含まないのが適当であるポルフィリン系化合
物源を用いて、きれいな、すなわち磨いた陽極上
にポルフィリン層を蒸着させ、その後、下記溶剤:
1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、およ
びこれらの混合物、トルエン、キシレン、および
テトラヒドロフランの一種以上から約1,000~約
10,000 rpmのスピンコーティングにより発光層
を溶剤塗布する方法である。他の有効な方法は、
発光帯域および正孔注入帯域を蒸着により堆積さ
せる方法である。また、陰極は通常の蒸着により
施すことが出来る。

本発明でネサトロンガラスを陽極として使用す
る場合、ネサトロンガラスの好ましい研磨方法は、
アルミナまたは他の研磨剤の懸濁液で濡らした綿
フランネルでネサトロン表面を通常は数分間擦る
方法である。次に、研磨ネサトロンは、1:1
H₂O/イソプロピルアルコール浴中で約30分超音
波処理して研磨材が除去され、次いで、蒸留水で

(14)

十分すすがれる。研磨されたネサトロンガラスは強い光できれいに見える。

例

下記の例により本発明をさらに説明する。

例 1

ネサトロンおよび約1000 Å厚の銅フタロシアニン(以下CuPcと称す)の積層物としてセルを調製した。ポリスチレンにテトラフェニルプタジエンを含ませた層を、CuPc上に約1000 Å厚で施した。最後に、銀層を次のようにして施した：
(1)きれいなネサトロン上にCuPc薄膜を蒸着した。
(2)ポリスチレンとテトラフェニルプタジエン(重量比1:4)の混合物を、CuPcの上面に10,000 rpm速度のスピンコーティングにより流延した。このスピンコーティングに使用される溶液は1mlトルエン中に溶解された25mg固形分を含有した。得られた皮膜の厚さは約1000 Åであった。(3)テトラフェニルプタジエン/ポリスチレン皮膜の上面にAg電極を蒸着させた。

二層セルを、20Vおよび30-40 mA/cm²の

(15)

皮膜の調製は、例1と同様に行った。テトラフェニルプタジエン/ポリスチレン皮膜の上部に、PV-H(〜500-1000 Å)を蒸着させた。このセルにより放射される光は、810 nmの近赤外にはほぼ完全にシフトされた。これは、PV-H皮膜の発光に基づくものであった。

例 3

CuPcの第一層(〜1000 Å)およびテトラフェニルプタジエンとポリ(p-ヒューチルステレン)結合剤(重量比1:4)の混合物の第二層(〜1000 Å)を有するセルを調製した。ネサトロン陽極(CuPc層に隣接)と蒸着銀電極の間に、それらの2つの層をサンドイッチ状にはさんだ。28ボルトおよび6 mA/cm²のDC電源で励起すると、約 2.1×10^{-3} cd/cm²(6フィート・ランパート)の輝度を有する青色発光が観察された。

例 4

重合体結合剤がビスフェノール-Aポリカーボネートであることを除いて、例3と同じ構成のセ

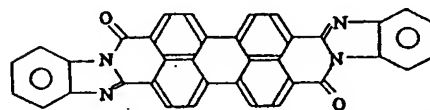
(17)

平均電流密度で励起した場合、青色光が放射された。セルの輝度は約 5.1×10^{-4} cd/cm²(1.5フィート・ランパート)であり、ピーク発光の波長は467 nmであった。

これに対し、CuPc層を含まない同じセル、すなわちネサトロン/(テトラフェニルプタジエン/ポリスチレン)(〜1000-2000 Å)/Agは、20Vで発光しなかったまたは20V以上の電圧でアークを発生し、局部で弱い白色光を放射した(破壊現象を示す)。

例 2

ネサトロン/CuPc/(テトラフェニルプタジエン/ポリスチレン)/PV-H/Agとしてセルを構成した。ここで、PV-Hは下記構造の化合物である。



ネサトロン上のCuPc/テトラフェニルプタジエン

(16)

ルを調製した。36ボルトおよび約25 mA/cm²のDC電源で励起すると、約 6.9×10^{-4} cd/cm²(2フィート・ランパート)の青色発光が観察された。

例 5

重合体結合剤がポリ(ビニルトルエン)であることを除いて、例3と同じ構成のセルを調製した。30ボルトおよび100 mA/cm²のDC電源で励起すると、 1.7×10^{-2} cd/cm²(50フィート・ランパート)の青色発光が観察された。

例 6

重合体結合剤がポリ(アクリロニトリル-コースチレン)であることを除いて、例3と同じ構成のセルを調製した。30ボルトおよび10 mA/cm²のDC電源で励起すると、約 8.6×10^{-4} cd/cm²(2.5フィート・ランパート)の輝度を有する青色発光が観察された。

例 7

発光層がテトラフェニルエチレン/ポリスチレン(重量比1:4)であることを除いて、例3と

(18)

同じ構成のセルを調製した。26ボルトおよび
 180 mA/cm^2 のDC電源で励起すると、約
 $6.2 \times 10^{-5} \text{ cd/cm}^2$ (18フィート-ランバート)
 の輝度を有する青-緑色発光が観察された。

例8

フタロシアニン層が無金属フタロシアニン(～
 1208 \AA)であり、そして発光層が7-ジエチ
 ルアミノ-4-メチルクマリン/ポリスチレン結
 合剤(重量比1:6, ～ 1000 \AA)であることを
 除いて、例3と同じ構成のセルを調製した。40
 ボルト、10兆衝撃係数および約 10 mA/cm^2 のピ
 ーク電流密度のパルス電圧で励起すると、約
 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cd/cm}^2$ (3フィート-ランバート)
 の輝度を有する紫-青色発光が観察された。

4. 図面の簡単な説明

図面は、電源に連結された本発明のセルの部分
 概略図である。

10…エレクトロルミネセンスセル、12…陽
 極、14…ガラス、16…半透明皮膜、18…ポ
 ルフィリン系化合物層、20…発光体層、22…

陰極、24…リード線及び26…電源。

特許出願人

イーストマン コダック カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 館 和 之

弁理士 内 田 幸 男

弁理士 山 口 昭 之

(19)

(20)

